Münster.1933.№24 Phil. Diss.

Chemie

Beiträge zur Kenntnis der Gleichgewichtsverhältnisse im System Mangan-Stickstoff.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität
zu Münster i. Westf.

vorgelegt von

August Kortengräber
aus Essen.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1931
Dekan: Herr Prof. Dr. Schmidt
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Schenck.

Gedruckt in der Dissertations-Druckerei Heinr. & J. Lechte, Emsdetten

1933

Chemie

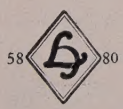
Beiträge zur Kenntnis der Gleichgewichtsverhältnisse im System Mangan-Stickstoff.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität
zu Münster i. Westf.

vorgelegt von

August Kortengräber
aus Essen.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1931
Dekan: Herr Prof. Dr. Schmidt
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Schenck.



Gedruckt in der Dissertations-Druckerei Heinr. & J. Lechte, Emsdetten

1933

Meinen Eltern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Seit im Jahre 1894 Prelinger die ersten Untersuchungen über die Einwirkung von Stickstoff auf Mangan anstellte, sind die Bildungs- und Existenzverhältnisse von Mangannitriden oftmals näher studiert worden. Zu dem anfangs mehr wissenschaftlichen Interesse gesellte sich bald ein technisches insofern, als man bei den umfangreichen Versuchen zur Bindung des atmosphärischen Stickstoffs, sei es über die Nitride oder in Form einer Ammoniakkatalyse, schon früh das Mangan benutzte.

Im folgenden sei eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Arbeiten gegeben.

Die ersten Untersuchungen von Mangan-Stickstoff-Verbindungen stammen von Prelinger[1]). Prelinger beschreibt die Darstellung von pyrophorem Mangan über das Manganamalgam, das durch Elektrolyse einer Manganchlorürlösung mittels einer Quecksilberkathode erhalten wurde. Dieses pyrophore Mangan, im Stickstoffstrom zur Rotglut erhitzt, gab ein Mangan-Stickstoff-Produkt mit 9,18% Stickstoff, dem Prelinger die Formel Mn_5N_2 gab. Im Ammoniakstrom erhitzt, nahm sein pyrophores Mangan 13,59% Stickstoff auf, was ungefähr der Zusammensetzung Mn_3N_2 entsprach. Prelinger faßte also seine Mangan-Stickstoff-Produkte als bestimmte Nitride auf.

Nach Haber und van Oordt[2]) sollten die nach den Angaben Prelingers erhaltenen Mangan-Stickstoff-Produkte wahrscheinlich Mischungen vorstellen von Mn + Mn_3N_2 oder Mn + Mn_5N_2 oder Mn_5N_2 + Mn_3N_2. Haber und van Oordt sind der Ansicht, daß bei der Behandlung von Mangan mit Stickstoff und mit Ammoniak die von dem Mangan gebundenen Mengen Stickstoff nicht wesentlich verschieden sein können, sondern glauben, daß die bei der Behandlung des Mangans mit Stickstoff erhaltenen niedrigeren Werte dadurch zu erklären seien, daß geringe Mengen von Sauerstoff als Verunreinigung des Stickstoffs das Mangan teilweise oxydiert hätten.

Im Jahre 1908 beschrieben Wedekind und Veit[3]) anläßlich einer Untersuchung über die magnetischen Eigenschaften der Mangan-Stickstoff-Verbindungen die Darstellung eines dritten Nitrides, Mn_7N_2, das sie durch Einwirkung von Ammoniakgas auf pyrophores Mangan, das zur Weißglut erhitzt war, erhielten.

Dann folgt 1910 eine Arbeit von Shukow[4]). Shukow untersuchte die Einwirkung von Stickstoff auf Mangan allerdings nur bei hohen Temperaturen von 850° aufwärts und kam zu dem Ergebnis, daß es sich um feste Lösungen von Stickstoff in Mangan oder einer Stickstoffverbindung in Mangan handele, da er für die Stickstoffverbindungen keinen konstanten Dissoziationsdruck bei einer konstanten Temperatur erhalten konnte. Er bezeichnet daher das System als divariant. Von Shukow stammen dann auch Messungen über die elektrische Leitfähigkeit von Mangannitriden, die nach Shukow die gleiche Größenordnung wie die des reinen Mangans besitzt.

Nach Tschichewsky[5]), der 1915 Untersuchungen über die Azotierung von Mangan in Abhängigkeit von der Temperatur anstellte, steigen die Absorptionskurven mit der Temperatur zunächst an, gehen durch ein Maximum, um dann wieder regelmäßig abzufallen.

Auf Grund magnetischer Untersuchungen folgerte im Jahre 1916 Torajiro Ishiwara[6]), daß durch Einwirkung von elementarem Stickstoff auf Mangan zwischen 600° und 1000° wahrscheinlich zwei Nitride und eine feste Lösung sich bilden. Eines der Nitride war Mn_5N_2. Durch Azotierung mit Ammoniak erhielt auch er das Nitrid Mn_3N_2.

Als wir bereits mit der Untersuchung des Systems Mangan-Stickstoff beschäftigt waren, erschien dann eine Arbeit von Valensi[7]), die neben ausführlichen Gleichgewichtsuntersuchungen über das System Chrom-Stickstoff auch Gleichgewichtsstudien über das System Mangan-Stickstoff bringt. Valensi untersuchte die Einwirkung von Stickstoff auf pyrophores Mangan in ganz ähnlicher Weise und in ähnlicher Apparatur, wie sie im hiesigen Metallforschungslaboratorium seit langem benutzt wird. Valensi kommt zu dem Ergebnis, daß das System Mangan-Stickstoff im Temperaturbereich von 600—1000° divariant sei und gibt eine Reihe von Isothermen an, die die Divarianz des Systems bestätigen würden.

Eine Arbeit von Duparc, Wenger und Cimermann[8]) beschäftigt sich mit Studien über die Einwirkung von Stickstoff auf pyrophores Mangan und ein allerdings ziemlich unreines, aluminothermisch dargestelltes Mangan. Darnach geht die Aufnahme von Stickstoff bei 700—780° durch ein Maximum bei 7,08%. In dieser Arbeit sind auch Untersuchungen über die Bindung von Stickstoff an Mangan unter erhöhtem Druck veröffentlicht. Die aufgenommene Stickstoffmenge erhöht sich bei 60 atü auf 9,46%, wobei die Zunahme zwischen 1 und 10 Atmosphären jedoch gering ist.

In einer größeren Arbeit berichtet Gunnar Hägg[9]) über Röntgenuntersuchungen an Nitriden des Mangans. Hägg erhielt seine Nitride durch Azotierung von destilliertem, metallischem Mangan mit Ammoniak und nachfolgender Homogenisierung der Stickstoffprodukte im Vakuum. Nach Hägg löst sich Stickstoff in geringer Menge sowohl in α-Mangan als auch in β-Mangan. Die Löslichkeit in β-Mangan ist größer als die in α-Mangan. Hägg unterscheidet eine ganze Reihe von Homogenitätsgebieten. Die stickstoffärmste Phase δ ist homogen bei 2% Stickstoff und existiert nur oberhalb 500°. Die Manganatome bilden ein flächenzentriert tetragonales Gitter mit den Achsen a = 3,705 Å und c = 3,684 Å. Die nächst höhere Nitridphase (ε) hat unterhalb 400° ein enges Homogenitätsgebiet, das zwischen 6 und 6,5% Stickstoff liegt. Hier bilden die Manganatome ein flächenzentriert kubisches Gitter, die Kantenlängen des Elementarkubus betragen bei der stickstoffärmsten Homogenitätsgrenze 3,855 Å und bei der stickstoffreichsten 3,680 Å. Die nächste Phase (ξ) mit ca. 9,2% Stickstoff bei 400° soll ein hexagonales Gitter dichtester Kugelpackung haben. Die Gitterdimensionen wachsen mit steigendem Stickstoffgehalt von a = 2,773 Å, c = 4,520 Å bei dieser Grenze auf a = 2,828 Å, c = 4,528 Å bei der stickstoffreichsten mit 11,9% Stickstoff. Bei der stickstoffreichsten (η) von den gefundenen Phasen sollen die Manganatome ein flächenzentriert tetragonales Gitter bilden. Bei sämtlichen Phasen war eine regelmäßige Lagerung der Stickstoffatome nicht nachweisbar.

Experimenteller Teil.

Apparatives.

Zur Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse des Systems Mangan-Stickstoff benutzte ich, abgesehen von geringfügigen Aenderungen, die gleiche Apparatur, wie sie im hiesigen Metallforschungslaboratorium seit Jahren für die Untersuchung von Gleichgewichten zwischen festen und gasförmigen Phasen angewandt wird und bereits mehrfach beschrieben worden ist[10]). Es soll daher nur kurz eine Beschreibung der Apparatur folgen, soweit sie zum Verständnis der Arbeitsweise nötig ist.

Der Bodenkörper liegt in einem Schiffchen aus geschmolzenem Aluminiumoxyd in einem einseitig geschlossenen Reaktionsrohr aus Pythagorasmasse, das mittels eines Ubbelohde-Ofens auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht werden kann. An das Reaktionsrohr ist mittels eines Schliffes, der mit Picein hochvakuum-dicht überzogen ist, das Reaktionsmanometer R angeschlossen (Fig. 1). Durch den Leyboldthahn 1 wird dieser Reaktionsraum gegen das übrige Röhrensystem abgeschlossen. An dieses Röhrensystem sind angeschlossen ein Gasvolumengefäß G und ein Aufgabemanometer A, ferner die Zuleitungen für Stickstoff und Wasserstoff, eine Leitung zur Töplerpumpe und eine zur Quecksilberdampfstrahlpumpe, die zur Erzeugung des Hochvakuums diente. Endlich waren noch angeschlossen ein Quecksilbergasometer D und ein Gasometer V, in dem eine größere Menge gereinigten Stickstoffs über Phosphorpentoxyd aufbewahrt werden konnte. Dieser Gasometer bestand aus einer Glaskugel von ca. 3 l Fassungsvermögen, in die der gereinigte Stickstoff unter Druck (bis zu 2 atü) eingeleitet wurde, sodaß eine größere Menge reinen Stickstoffs immer vorrätig war.

Alle Teile der Apparatur waren, um Gewähr für volle Gasdichtigkeit zu haben, miteinander verschmolzen.

Die Arbeitsweise ist kurz folgende:

Nachdem die ganze Apparatur sorgfältig evakuiert ist, wird Hahn 1 geschlossen und das Röhrensystem einschließlich Gasvolumengefäß mit Stickstoff gefüllt. Der Inhalt des Gasvolumengefäßes, das sich in einem Thermostaten befindet, ist vorher durch sorgfältiges Auswiegen mit ausgekochtem Wasser genau bestimmt worden. Nun wird Hahn 5 geschlossen, und das Röhrensystem, mit Ausnahme des Volumengefäßes wieder evakuiert, nachdem vorher, bei geöffnetem Hahn 5, der Druck am Manometer A abgelesen worden war. (Das Manometer A wurde durch Auswiegen mit Quecksilber geeicht). Ist im Röhrensystem Hochvakuum erreicht, (die Prüfung geschieht mittels der Töplerpumpe), dann wird Hahn 5 geöffnet, und so aus dem Gasvolumengefäß Stick-

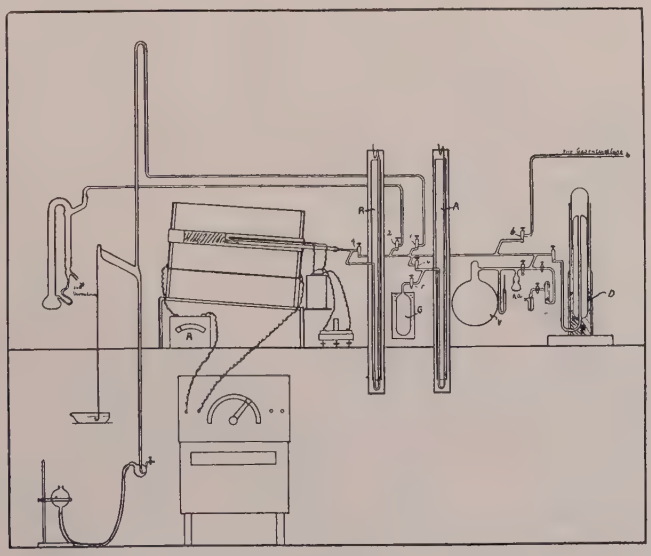


Fig. 1

stoff in das Röhrensystem strömen lassen. Man wartet einige Zeit, bis die Temperaturen sich ausgeglichen haben und liest dann wieder den Druck am Aufgabemanometer ab. Aus mehreren solchen Bestimmungen wurde das Volumen des Röhrensystems ermittelt.

In genau derselben Weise verfährt man beim Aufgeben von Stickstoff in das Reaktionsrohr. Nachdem die ganze

Apparatur evakuiert ist, wird Hahn 1 geschlossen und aus einem Gasometer Stickstoff in das Röhrensystem und Volumengefäß gegeben, am Manometer A der Druck abgelesen, dann durch Hahn 1 eine gewisse Menge Stickstoff in das Reaktionsrohr strömen gelassen. Danach wird wieder der Druck am Manometer A abgelesen, und aus der Druckdifferenz in bekannter Weise die Menge Stickstoff, die ins Reaktionsrohr gegeben wurde, bestimmt.

In dem Reaktionsrohr tritt Stickstoff mit dem Bodenkörper in Reaktion, wird von diesem aufgenommen, der Druck am Reaktionsmanometer fällt. Wartet man bis der Druck am Reaktionsmanometer konstant geworden ist, so hat man den Gleichgewichtsdruck und kann nun erneut Gas aufgeben.

Im Verlaufe der Untersuchungen wurde dann noch eine Art der Gasaufgabe entwickelt, die eine noch genauere Bestimmung der aufgegebenen Gasmenge ermöglichte und vornehmlich für das Arbeiten mit kleinen Gasmengen bestimmt war. Das Gasvolumengefäß wurde durch eine Art Gasbürette ersetzt (Fig. 2). Diese Bürette G enthielt zwei Glasspitzen S_1 und S_2 aus dunklem Glas eingeschmolzen, sodaß die Spitzen senkrecht nach unten gebogen, den Mittelpunkt des Büretten-rohrquerschnittes bildete. Nach unten war die Bürette durch einen Schliff mit der übrigen Meßapparatur verbunden, die aus einem geschlossenen Manometer A, einer Mikrometerschraube M und einem Niveaugefäß bestand. Zunächst mußte das Röhrensystem, das in dieser Apparatur aus Kapillarglas bestand, geeicht werden. Zu diesem Zwecke wurde das Quecksilber in der Bürette bis zur Berührung mit einer der Glasspitzen, z. B. S_2, gehoben. (Das Volumen der Bürette von dieser Glasspitze bis zum Abschlußhahn war natürlich vorher durch sorgfältiges Auswiegen mit Quecksilber ermittelt worden). Nachdem der Druck am Manometer abgelesen war, wurde das Röhrensystem evakuiert, danach durch den Dreiwegehahn das Röhrensystem mit der Bürette in Verbindung gebracht, und Gas aus der Bürette in das Röhrensystem überströmen lassen. Durch Senken des Niveaugefäßes und Einstellen mit der Mikrometerschraube wurde der Quecksilbermeniskus wieder genau in Berührung mit der Glasspitze gebracht. Der jetzt vom Manometer angezeigte Druck wurde

abgeleser und aus der Druckdifferenz in bekannter Weise das Volumen des Röhrensystems bestimmt.

In genau der gleichen Weise wurden dann später die Gasaufgaben bewerkstelligt.

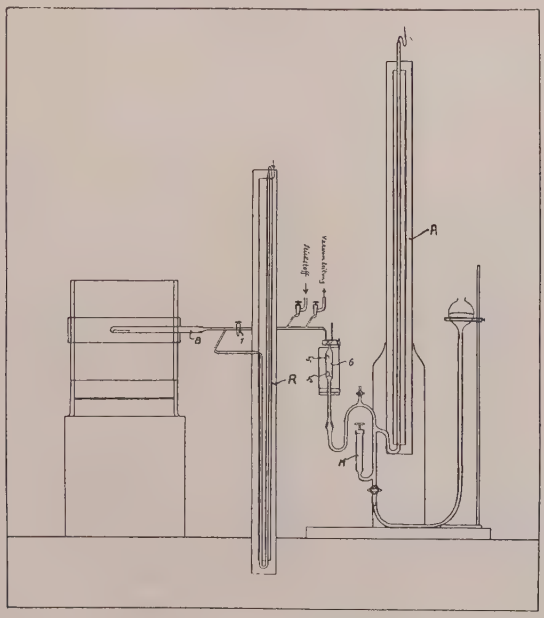


Fig. 2

Die Gasaufgaben bei der Eichung stimmten bis auf $^1/_{100}$ cm^3 überein.

Als Heizquelle der Oefen wurde die Institutsleitung benutzt, die an das Stadtnetz angeschlossen ist, wobei jedoch, um von Schwankungen der Stromspannung unabhängig zu sein, zwei Akkumulatorenbatterien von je 450 Ampèrestunden Kapazität als Puffer parallel geschaltet sind. Außerdem dienen Eisen-Wasserstoff-Widerstände, die entsprechend der Stromentnahme eingeschaltet werden, zur genauen Konstanthaltung der Spannung. Auf diese Weise ist es möglich, die Temperatur auf $\pm$ 1° konstant zu halten. Zur Temperaturmessung dienten Thermoelemente aus Platin-Platinrhodium, deren kalte Lötstellen sich in einem Thermostaten befanden und von da zu einem Millivoltmeter von Siemens und Halske führten. Die Thermoelemente wurden besonders nachgeeicht, ebenso

das Millivoltmeter. Auf Temperaturkonstanz im Ofen, wenigstens auf der Länge des Schiffchens, wurde besonders geachtet. Zu diesem Zwecke wurde der freie Raum zwischen Reaktionsrohren und Ofen mit Porzellanfüllstäben ausgekleidet, der Ofen an beiden Enden mit Asbest dicht verschlossen. Der Temperaturabfall betrug auf der Strecke von 8 cm, die von dem Schiffchen eingenommen wurde, nicht mehr als $\pm$ 1°.

Das Versuchsmaterial.

Zur Untersuchung wurde ein pyrophores Mangan angewandt, das durch Abdestillieren des Quecksilbers aus Manganamalgam im Hochvakuum im Reaktionsrohr selbst dargestellt wurde. Dadurch, daß der Ofen mit dem Reaktionsrohr gegen das offene Ende des Rohres geneigt war, sammelte sich das abdestillierte Quecksilber im kalten Teile des Rohres vor dem Schliff außerhalb des Ofens und störte die Untersuchung nicht. Das Manganamalgam wurde zunächst nach einer im hiesigen Institut ausgearbeiteten Methode durch Elektrolyse einer Manganlaktatlösung dargestellt. Elektrolysiert wurde mit einer Stromdichte von 0,2 Amp./cm²; als Kathode diente reines destilliertes Quecksilber, als Anode eine Platinspirale. Das Manganlaktat wurde durch Auflösen von Mangankarbonat p. a. von Merck in verdünnter Milchsäure in der Wärme dargestellt. Die heiße Lösung wurde filtriert, auskristallisieren lassen und das Manganlaktat zur Reinigung mehrmals umkristallisiert. Das Manganamalgam wurde nach Unterbrechung der Elektrolyse mit destilliertem Wasser ausgewaschen, zwischen Filtrierpapier schnell abgetrocknet, und durch ein Leinentuch das überschüssige Quecksilber abgepreßt. Dann wurde sofort ein Teil ins Schiffchen eingewogen, sofort eingebaut und unter Hochvakuum gebracht. Dadurch, daß der ganze Arbeitsvorgang von der Unterbrechung der Analyse bis zur Herstellung des Hochvakuums in ca. 10 Minuten erledigt wurde, konnte eine Oxydation des Manganamalgams, die bei längerem Stehen leicht eintritt, weitgehend unterdrückt werden. In mehreren Proben des Amalgams wurde dann durch Analyse der Mangangehalt bestimmt. Hierbei zeigte sich jedoch ein Mangel der Methode, denn es war nicht möglich, genau übereinstimmende Analysenwerte zu bekommen. Der

Grund dafür liegt darin, daß man auch bei längerem Durchkneten des Amalgams keine homogene Verteilung der Amalgamkristalle im trotz des Abpressens noch vorhandenen Quecksilber erhalten kann. Bei dem hohen Gewicht des Quecksilbers ist es erklärlich, daß, wenn nur eine geringe Menge Quecksilber sich an einer Stelle mehr befindet als an einer anderen, das schon einen beträchtlichen Fehler ausmachen kann. Ich half mir so, daß ich aus mehreren Bestimmungen das Mittel nahm, und diesen Wert den Berechnungen zugrunde legte.

Außerdem bestand die Gefahr, daß beim Abdestillieren des Quecksilbers im Hochvakuum trotz langsamer Steigerung der Temparatur (bis 500° in 8 Stunden) etwas Mangan mitgerissen wird, das sich im Rohr fein verteilt und so nicht mehr die gleiche Temperatur wie der Bodenkörper aufweist.

Bei späteren Versuchen bemerkte ich, als ich gelegentlich eine Probe des mit Stickstoff behandelten Bodenkörpers in verdünnter Schwefelsäure auflöste, einen deutlichen Geruch nach Kohlenwasserstoffen. Dieses, bei allen aus dem Laktat dargestellten Manganprodukten beobachtete Auftreten von Kohlenwasserstoffen bei der Zersetzung mit Säuren kann nur so erklärt werden, daß sich bei der Elektrolyse kohlenstoffhaltige Produkte bilden, die mit ins Amalgam gehen. Beim Abdestillieren des Quecksilbers, d. h. bei erhöhter Temperatur, bilden sich dann Mangankarbide, und diese geben beim Auflösen in Säuren Kohlenwasserstoffe, die an ihrem typischen Geruch erkannt werden.

Auf eine weitere Fehlerquelle wurden wir ebenfalls später aufmerksam gemacht, als sich beim Oeffnen der Rohre nach der Reaktion im kalten Teile des Rohres ein schwarzer, ringförmiger Metallbeschlag zeigte. Metallisches Mangan ist im Hochvakuum bereits bei 500—600° merklich flüchtig, wie schon 1914 von Tiede und Birnbräuer[11]) gezeigt wurde. Da es sich nicht vermeiden ließ, daß beim Abdestillieren des Quecksilbers und später nach dem Eichen mit Wasserstoff, beim Abpumpen des Wasserstoffs, das Rohr längere Zeit unter Hochvakuum kam, ist es erklärlich, daß bei den Arbeitstemperaturen von 600—800° etwas Mangan aus dem Schiffchen sublimierte.

Um alle diese Mängel zu vermeiden, suchte ich nach einem anderen Wege, zu chemisch reinem Mangan zu kommen. Durch Reduktion der Oxyde mit Wasserstoff ist bekanntlich metallisches Mangan nicht zu erhalten. Ein nach dem Thermitverfahren dargestelltes Mangan von Merck enthielt erhebliche Verunreinigungen an Aluminiumoxyd etc., war also für unsere Zwecke nicht zu gebrauchen.

Von Jellineck und Uloth[12]) sind in neuerer Zeit Chlortensionen von Metallchloriden angegeben, u. a. von Manganchlorür. Danach ist bei 700° $\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}} \cdot 10^3 = 2{,}11$. Es mußte demnach möglich sein, durch Ueberleiten von Wasserstoff über auf 700° erhitztes Manganchlorür metallisches Mangan zu erhalten. Wir haben Versuche unter denselben Bedingungen, wie sie Jellineck angibt, wiederholt, konnten dabei aber nur ca. die Hälfte der berechneten Menge Salzsäure, die in Freiheit gesetzt wird, auffangen. An den kalten Stellen des Rohres hatten sich jedoch Kristalle von Manganchlorür in großer Menge abgesetzt, von zum Teil blassrosa, zum Teil schön weinroter Farbe. Es ist möglich, daß Manganchlorür, obwohl es bei 650° unzersetzt schmilzt und sich erst bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt, im Salzsäurestrom bei Rotglut schon flüchtig ist[13])[14]). Eine Spur eines schwarzen Niederschlags blieb wohl im Schiffchen zurück. Die Methode war aber zur präparativen Darstellung von metallischem Mangan nicht geeignet.

Durch eine Arbeit von Tiede und Birnbräuer[11]) ist gezeigt worden, daß das Mangan schon unterhalb seines Schmelzpunktes, der zu 1290° gemessen wurde, einen erheblichen Dampfdruck besitzt, daß es demnach im Hochvakuum bei verhältnismäßig niedriger Temperatur destillierbar ist. Der Punkt beginnender Verdampfung im Hochvakuum wird bei 500° liegend angegeben. Von genannten Forschern wurde durch wiederholtes fraktioniertes Sublimieren im Kathodenstrahlofen unter Hochvakuum eine größere Menge vollständig reinen Mangans dargestellt. Da uns ein solcher Ofen nicht zur Verfügung stand, mußten wir mittels indirekter Heizung arbeiten. Ich benutzte einen Silitstab-Widerstandsofen. In diesen Ofen brachte ich ein einseitig geschlossenes Rohr aus Pythagorasmasse, in das in einem Schiffchen aus geschmol-

zenem Aluminiumoxyd das Manganrohprodukt eingebracht wurde. Dieses Manganrohprodukt war geschmolzenes Mangan der Firma Merck und enthielt, wie oben erwähnt, erhebliche Mengen Aluminiumoxyd. In das offene Ende des Pythagorasrohres war ein Glasschliff eingesetzt, durch den durch einen seitlichen Ansatz Hochvakuum gepumpt werden konnte, und durch den zentral die Kühlvorrichtung, an der sich das destillierte Mangan abscheiden sollte, geführt war. (Fig. 3).

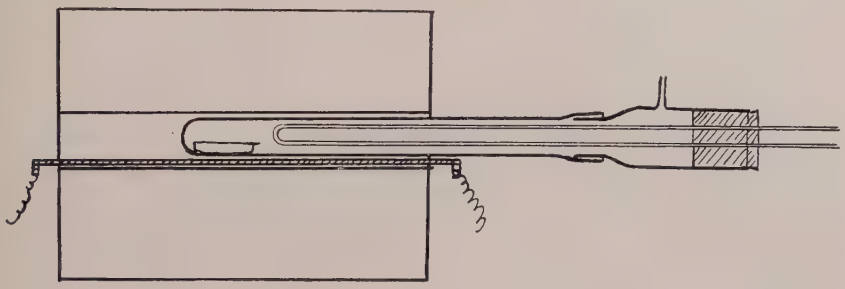


Fig. 3

Nach mehreren Versuchen wurde diese Kühlvorrichtung so gewählt, daß ein zu einer Schleife gebogenes Nickelröhrchen, dessen freie Enden in den Glasschliff vakuumdicht eingekittet waren, in das Pythagorasrohr eingeführt und während des Versuches durch fließendes Wasser gekühlt wurde. Bei einer Ofentemperatur von 1300—1400° blieb das nur langsam fließende Wasser handwarm. Im Verlauf von 1½ Stunden konnte auf diese Weise 5—6 gr Mangan, das sich in schönen, keilförmigen Nädelchen an dem Nickelrohr abgesetzt hatte, gewonnen werden. Das destillierte Mangan ließ sich durch bloßes Klopfen von dem Nickelröhrchen abtrennen. Nun zeigte sich aber, daß das Mangan, sobald es mit Luft in Berührung kam, unter Aufglühen zu Oxyd verbrannte, daß es also pyrophor war. Ich hätte also das Mangan in einer Atmosphäre von indifferentem Gas umfüllen, wägen und in die Reaktionsrohre bringen müssen. Eine Manganprobe, die ich in ähnlicher Weise erhielt, dadurch, daß ich Merck'sches Mangan im Hochvakuum an einen Porzellanstab destillierte, der sich mit in dem Rohr aus Pythagorasmasse befand, schied sich an dem Porzellanstab als kompakter, silber-glänzender kristalliner Metallüberzug ab. Der Metallüberzug ließ

sich auch hier leicht abblättern, wurde fein zerrieben und so mit Stickstoff in Reaktion gebracht. Da die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Falle aber außerordentlich gering war, benutzte ich so dargestelltes Mangan nicht weiter.

Im weiteren Verlauf der Arbeit gingen wir wieder zur Darstellung des Mangans aus seinem elektrolytisch hergestellten Amalgam über, stellten dieses wegen der erwähnten Mängel allerdings nicht mehr aus Manganlaktat, sondern aus Manganchlorür her.

Eine kaltgesättigte Lösung von Manganchlorür in Wasser wurde so elektrolysiert, daß Anoden- und Kathodenraum durch eine heberartige Glasrohrüberbrückung in Verbindung standen, um zu verhindern, daß von dem anodisch abgeschiedenen Braunstein etwas von dem Amalgam eingeschlossen würde. In den einen Schenkel des Heberrohres, der in den Anodenraum tauchte, wurde außerdem Glaswolle gefüllt. Elektrolysiert wurde mit 0,2 Amp./cm.^{2}.

Das so dargestellte Amalgam wurde nach beendigter Elektrolyse mit Wasser ausgewaschen, schnell zwischen Filtrierpapier getrocknet, sofort durch Leinen abgepreßt und im Schiffchen aus Aluminiumoxyd in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas gebracht, das durch eine Schliffkappe und Leyboldthahn abgeschlossen werden konnte, und mittels eines Kugelschliffs an eine Hochvakuumleitung angeschlossen werden konnte. Das Rohr wurde in einen Ubbelohde-Ofen gebracht, sofort unter Hochvakuum gesetzt, und unter langsamem Anheizen das Quecksilber abdestilliert. Darauf wurde das Rohr von der Hochvakuumleitung getrennt, in einer besonderen Vorrichtung, die später beschrieben wird, unter Argon geöffnet, der Bodenkörper, das pyrophore Mangan, unter Argon gewogen und auch in einer Argonatmosphäre in die Reaktionsrohre eingebaut. Zu diesem Zweck wurden die Reaktionsrohre ebenfalls mit Schliffkappe und Hahn versehen, und so mittels Kugelschliffs an die Apparatur angeschlossen. Um etwa absorbiertes Argon zu entfernen, wurde bei 500° längere Zeit dauernd Hochvakuum gepumpt, dann auf die Arbeitstemperatur geheizt und sofort Stickstoff aufgegeben. Der Rohrinhalt wurde vorher in einem Leerversuch bei der jeweiligen Arbeitstemperatur durch Eichen mit Stickstoff bestimmt. Dadurch, daß das Mangan nur kurze

Zeit bei Temperaturen über 500° unter Hochvakuum stand, konnte ein Herausdestillieren wesentlicher Mengen Mangan vermieden werden.

Da in allen Arbeiten, die sich mit der Darstellung von Mangan aus dem Amalgam befassen und von verschiedenster Seite durchgeführt wurden, das so dargestellte Mangan als rein hingenommen wurde, prüfte ich das Mangan nicht näher. Als wir nach Abschluß der Arbeit gelegentlich einer Untersuchung, über die im zweiten Teil dieser Arbeit berichtet wird, eine besondere Analysenmethode zur Untersuchung von Metallen, Metallnitriden etc., die luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, entwickelt hatten, prüften wir auch die erhaltenen Mangannitride nach (gemessen wird der bei der Zersetzung mit Säuren entwickelte Wasserstoff), und mußten feststellen, daß bis zu 7% des Mangans als Manganoxydul vorlag. Ich komme später auf diese Untersuchungen zurück (s. S. 20). Da die Arbeit bereits abgeschlossen war, habe ich bei der Berechnung, bezw. Aufstellung der Kurven von der Menge des Bodenkörpers die 7%, die als Oxydul vorlagen, abgezogen, da ja das Oxydul bei der Nitrierung keinen Einfluß ausgeübt haben konnte.

Die Anwesenheit des Oxyduls, die sich daraus ergab, daß bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure zu wenig Wasserstoff entwickelt wurde, kann nur so erklärt werden, daß das Amalgam noch Feuchtigkeit enthält, die beim Abdestillieren des Quecksilbers, obwohl dabei fortwährend Hochvakuum gepumpt wurde, einen Teil des überaus empfindlichen pyrophoren Mangans oxydiert.

Als uns dann später eine Apparatur zur Verfügung stand, die das Umfüllen, Wägen und Einbauen des Versuchsmaterials in einer indifferenten Gasatmosphäre gestattete, wurden zur Kontrolle einige Versuche mit ganz reinem Mangan, das nach dem auf Seite 11 angegebenen Verfahren doppelt sublimiert war, wiederholt. Dieses Mangan ergab bei der Zersetzung mit Schwefelsäure die theoretische Menge Wasserstoff, war also praktisch rein.

Die mit diesem Material aufgenommenen Aufbauisothermen stimmen mit den Isothermen, wie sie nach Abzug der „Oxydulkorrektion", also der 7% im elektrolytisch hergestellten Mangan bei den entsprechenden Temperaturen gefunden wurden, überein.

Auf absolute Reinheit des verwendeten Stickstoffs wurde besonders geachtet. Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, nach dem von Kautsky[15]) angegebenen Verfahren durch Durchleiten durch eine mit alkalischer Natriumhydrosulfitlösung gefüllte lange Waschflasche mit Schott'scher Glassinterplatte von Spuren von Sauerstoff befreit. Zur Entfernung von etwa aus der Natriumhydrosulfitlösung stammenden Schwefelverbindungen wurde der Stickstoff dann durch eine konzentrierte Aetzkalilösung geleitet, dann über festes Aetzkali und zwecks guter Trocknung mehrmals über Phosphorpentoxyd. In einem 3 l fassenden Glasballon wurde er dann über Phosphorpentoxyd aufbewahrt und nach Bedarf daraus in das angeschmolzene Röhrensystem bezw. Quecksilbergasometer entnommen. Dadurch, daß alle Reinigungsvorrichtungen miteinander verblasen, bezw. durch Kugelschliffe verbunden waren, konnte der Stickstoff unter Druck gereinigt, und so gleich ein größerer Vorrat an reinem Stickstoff hergestellt werden. Zur Prüfung auf Anwesenheit von Spuren von Sauerstoff wurde der Stickstoff mit gelbem Phosphor untersucht. Es war weder Leuchten des Phosphors noch Nebelbildung zu bemerken. Auf eine Prüfung des Stickstoffs auf Sauerstoff-Anwesenheit mit Hilfe von Leuchtbakterien wurde verzichtet, da nach neueren Arbeiten diese Bestimmung nicht wesentlich empfindlicher ist als die Prüfung durch Nebelbildung mit Phosphor.

Der bei den ersten Versuchen zum Eichen des Rohrinhalts bei verschiedenen Drucken verwendete Wasserstoff wurde elektrolytisch entwickelt, über erhitztes Kupfer geleitet, dann durch konzentrierte Aetzkalilösung, über festem Aetzkali und mehreren Gefäßen mit Phosphorpentoxyd getrocknet.

Versuchsergebnisse.

Zur Durchführung der Gleichgewichtsuntersuchungen können nun zwei Wege eingeschlagen werden. Einmal kann man bei einer festgelegten Temperatur das Mangan vollständig mit Stickstoff sättigen und darnach durch aufeinanderfolgendes Abpumpen kleiner Mengen Stickstoff isotherm abbauen, oder man gibt von vornherein nur kleine, genau bestimmte Mengen Stickstoff auf und wartet jedesmal, bis der Druck vom Reaktionsmanometer als konstant angezeigt wird, baut also

isotherm auf. Beide Wege wurden im Anfang beschritten und zeigten genaue Uebereinstimmung in Bezug auf die bei einem bestimmten Druck im Mangan enthaltenen Stickstoffmengen. Da der Aufbau schneller vonstatten ging als der Abbau, ermittelte ich in den späteren Versuchen die Isothermen durch Aufbau. Diese zeigten ganz allgemein folgendes Bild: (vergl. Fig. 4.)

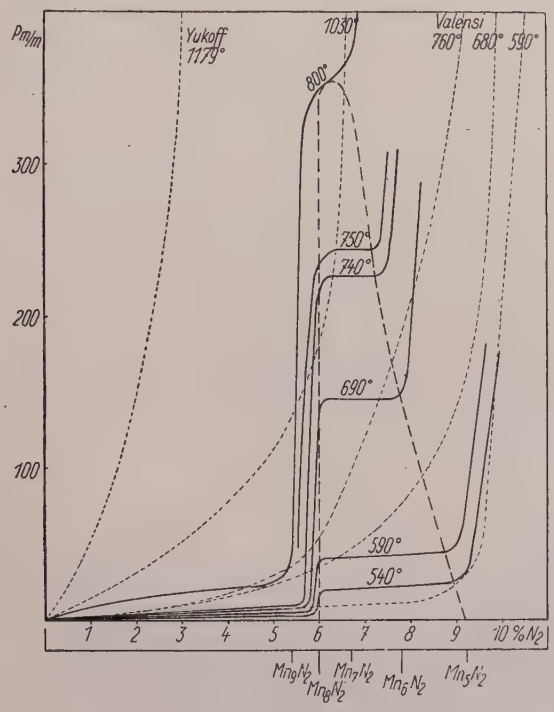


Fig. 4

Nachdem der Stickstoff zunächst fast vollständig vom Mangan aufgenommen wird, (die Reaktion geht in diesem Teil außerordentlich schnell vonstatten, sodaß ein Ablesen des Rohrmanometers erst beim Enddruck möglich ist) biegt die Isotherme, die bisher fast wagerecht verläuft, bei einem bestimmten Prozentgehalt an Stickstoff scharf nach oben um, es folgt ein Teil, in dem nur sehr wenig Stickstoff vom Bodenkörper aufgenommen wird. Sobald ein bestimmter Stickstoffdruck erreicht ist, verläuft die Isotherme wieder fast wagerecht bis zu einem bestimmten Gehalt an Stickstoff im

Bodenkörper, d. h. also, es wird bei gleichbleibendem Druck eine gewisse Menge Stickstoff vom Bodenkörper aufgenommen. Danach biegt die Isotherme wieder nach oben um und steigt nun fast senkrecht an, woraus hervorgeht, daß nun nur noch sehr wenig Stickstoff aufgenommen wird. Zur Frage der Reaktionsgeschwindigkeit in den letzteren Teilen der Isothermen bemerke ich, daß diese außerordentlich viel geringer war als in dem ersten Teil der Stickstoffaufnahme. Während da die Drucke in ganz kurzer Zeit (¼—½ Stunde) konstant waren, dauerte die Endeinstellung des Druckes im wagerechten Teil der Isothermen Tage, ja Wochen, wie das aus den Tabellen 1—6, die den Kurvenbildern entsprechen, hervorgeht. Ganz deutlich gehen die Verhältnisse aus der Zeitdruckkurve hervor (Fig. 5), die die Druckabnahme des aufgegebenen Stickstoffs mit der Zeit für 590° und 690° wiedergibt. Zunächst eine sehr schnelle Aufnahme von Stickstoff, zum Schluß eine recht geringe Reaktionsgeschwindigkeit.

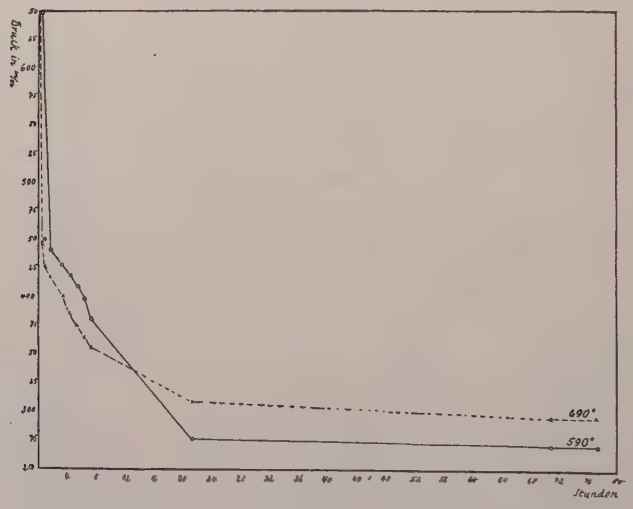


Fig. 5

Aus diesen Kurven geht ferner hervor, daß bei 690° die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend der höheren Temperatur größer ist als bei 590°, ferner, daß bei 590° mehr Stickstoff aufgenommen wird als bei 690°. (Es war ungefähr die gleiche Menge als Bodenkörper vorhanden.)

Die Gleichgewichtsuntersuchungen wurden bei 540°, 590°, 690°, 740°, 750° und 800° durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Tabellen 1—6 und in dem Kurvenbild Fig. 4 niedergelegt.

In den Tabellen sind angegeben die Dauer der Einstellung der Gleichgewichtsdrucke, die Gleichgewichtsdrucke, also die Stickstoffdrucke über dem Bodenkörper selbst, und die vom Bodenkörper bei den betreffenden Drucken aufgenommenen Stickstoffmengen in %.

Tabelle 1

540° Aufbau 0,4589 g Mn

Reaktionsdauer in Std.	aufgegebene cm³		Reaktionsdruck		% N_2 im Bodenkörper
		insgesamt	A. D.	E. D.	
24		20,89	200	3,2	5,31
120	8,54	29,43	80	20,8	6,88
168	2,69	32,12	46,2	20,3	7,54
144	4,20	36,32	59,2	25,4	8,39
168	19,38	55,70	203,8	146,0	9,87

Tabelle 2

590° Aufbau 0,4916 g Mn

Reaktionsdauer in Std.	aufgegebene cm³		Reaktionsdruck		% N_2 im Bodenkörper
		insgesamt	A. D.	E. D.	
8		21,39	200	2,8	5,41
51	7,15	28,54	62	36,9	6,18
96	3,95	32,49	69,4	41,1	6,97
96	3,67	36,16	71,5	44,0	7,73
150	3,34	39,50	71,0	46,7	8,41
120	3,57	43,07	75,9	58,8	8,92
80	6,04	49,11	107,6	93,5	9,35
96	11,09	60,20	181,5	169,7	9,60

Tabelle 3

690° Aufbau 0,5276 g Mn

Reaktionsdauer in Std.	aufgegebene cm³ N_2		Reaktionsdruck		% N_2 im Bodenkörper
		insgesamt	A. D.	E. D.	
12		15,81		3,5	3,56
12	5,81	21,62		4,7	4,79
13	10,75	32,37	150	72,8	5,90
24	5,30	37,67	135,1	131,6	5,99
100	3,04	40,71	167,0	145,3	6,37
168	1,80	42,51	166,4	149,2	6,66
143	2,13	44,64	173,8	154,0	7,00
50	12,05	56,69	286,9	224,0	8,14
56	—10,27	46,42	110,4	145,2	7,54
50	14,14	60,56	299,8	261,7	8,24

Tabelle 4

740° Aufbau 0,6267 g Mn

Reaktionsdauer in Std.	aufgegebene cm³ N_2	insgesamt	Reaktionsdruck A. D.	E. D.	% N_2 im Bodenkörper
18		12,31	100	3,2	2,48
102	11,18	23,49	103	7,3	4,65
48	7,82	31,31	70	22,2	5,69
48	7,14	38,45	86,7	79,9	5,69
70	4,65	43,10	121,8	120,0	5,94
30	13,20	56,30	233,0	229,2	6,03
48	8,60	64,90	301,8	249,0	7,18
96	3,42	68,32	277,7	257,0	7,59
48	—4,41	63,91	222,0	231,8	7,37
120	—2,69	61,22	210,1	226,8	6,99
384	—2,44	58,78	207,3	226,5	6,56
384	—2,61	56,17	206,2	223,1	6,14
312	+7,93	64,10	291,6	235,5	7,36

Tabelle 5a

750° Aufbau 1,4090 g Mn

Reaktionsdauer in Std.	abgezogene cm³ N_2	im Rohr + Bodenk. sind noch cm³	Reaktionsdruck A. D.	E. D.	% N_2 im Bodenkörper
			472,1		
144	22,49	123,95	278,4	307,4	7,53
72	15,47	108,48	165,8	244,5	7,29
120	12,28	96,20	130,8	231,2	6,04
168	7,33	88,87	161,9	193,4	5,77
96	12,91	75,96	71,6	91,8	5,70

Tabelle 5b

750° Abbau 1,4775 g Mn

Reaktionsdauer in Std.	abgezogene cm³ N_2	im Rohr + Bodenk. sind noch cm³	Reaktionsdruck A. D.	E. D.	% N_2 im Bodenkörper
			409,3		
120	13,70	118,58	263,7	292,2	7,41
72	15,21	103,37	116,1	244,4	6,61
120	11,08	92,29	115,2	226,2	5,92
168	11,19	81,10	92,7	139,5	5,64
96	7,69	73,41	33,4	62,1	5,53

Tabelle 6

800° Abbau 1,4090 g Mn

Reaktionsdauer in Std.	aufgegebene cm³ N_2	insgesamt	Reaktionsdruck A. D.	E. D.	% N_2 im Bodenkörper
48		14,17		9,7	1,11
24	8,58	22,75	94,9	12,2	1,85
49	11,66	34,41	130,0	16,7	2,80
24	16,21	50,62	176,0	20,3	4,11
24	18,47	69,09	201,0	55,0	5,34
120	14,56	83,65	199,0	177,5	5,49
48	11,22	94,87	281,0	277,4	5,55
120	8,43	103,30	353,2	344,6	5,60
125	13,91	117,21	443,4	362,3	6,53
144	10,71	127,92	454,6	409,0	6,93
144	18,52	146,44	559,0	533,9	7,20

Ich möchte bemerken, daß die einzelnen Gleichgewichtsuntersuchungen z. T. mehrmals ausgeführt wurden und genaue Uebereinstimmung zeigten, dann auch z. T. bei der gleichen Temperatur an demselben Bodenkörper die Drucke durch Aufbau und Abbau bestimmt wurden, wie das auch aus den Tabellen hervorgeht.

Durch eine Analyse des Bodenkörpers versuchten wir später eine Kontrolle über die Genauigkeit unserer Aufbaumethode zu bekommen. Durch Zersetzen des Nitrids mit verdünnter Schwefelsäure erhält man eine bestimmte Menge gasförmigen Wasserstoff und gebundenes Ammoniak, für das Nitrid Mn_3N_2 allerdings nur Ammoniak.

Es gelten die Formeln:

$$Mn_3N_2 + 3\ H_2SO_4 = 3MnSO_4 + 2NH_3$$
$$Mn_5N_2 + 5\ H_2SO_4 = 5MnSO_4 + 2NH_3 + 2\ H_2$$
$$Mn_7N_2 + 7\ H_2SO_4 = 7MnSO_4 + 2NH_3 + 4\ H_2$$

Vorausgesetzt, daß aller Stickstoff, der im Nitrid gebunden ist, bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure als Ammoniak auftritt, muß man aus den gemessenen Mengen Wasserstoff und Ammoniak berechnen können, welche Formel dem Nitrid zukommt, da ja Wasserstoff und Ammoniak nach den Formeln für jedes Nitrid in einem bestimmten Verhältnis auftreten müssen.

Ich prüfte also zunächst das Nitrid dahin, ob das beim Auflösen in Säuren entstehende Gas nur aus Wasserstoff bestand. Dabei wurde so verfahren, daß eine Probe des Nitrids in ein Rundkölbchen gebracht wurde, dieses Kölbchen mit einem, einem luftfreien Kipp'schen Apparat entnommenen Kohlensäurestrom luftfrei gespült wurde, und wenn das erreicht war, das Nitrid mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde. Das entwickelte Gas wurde mit der Kohlensäure in ein angeschlossenes, mit Kalilauge beschicktes Eudiometer gespült, und konnte durch einen am oberen Ende des Eudiometers befindlichen Dreiwegehahn herausgedrückt und über Quecksilber aufgefangen werden. Eine Analyse ergab einen Durchschnittswert von 98,4% Wasserstoff. Ich glaube nicht, daß der Fehler auf ein Auftreten von Stickstoff, der im Bodenkörper gelöst ist, hindeutet. Es wird sich hier um eine gewisse kleine Stickstoffmenge handeln, die der Bodenkörper, der ja sehr porös ist, okkludiert hat; der Bodenkörper

wurde ja unter Stickstoff erkalten gelassen. Beim Spülen mit Kohlensäure kann man selbstverständlich diesen Stickstoff nicht entfernen, er wird erst frei, wenn der Bodenkörper, das Nitrid, sich in der Säure löst.

Es ist also anzunehmen, daß der gesamte Stickstoff des Bodenkörpers als Ammoniak auftritt und von der Schwefelsäure zu Ammoniumsulfat gebunden wird. Daraufhin wurden die weiteren Versuche quantitativ durchgeführt und zu diesem Zwecke eine besondere Analysenapparatur entwickelt. (Fig. 6).

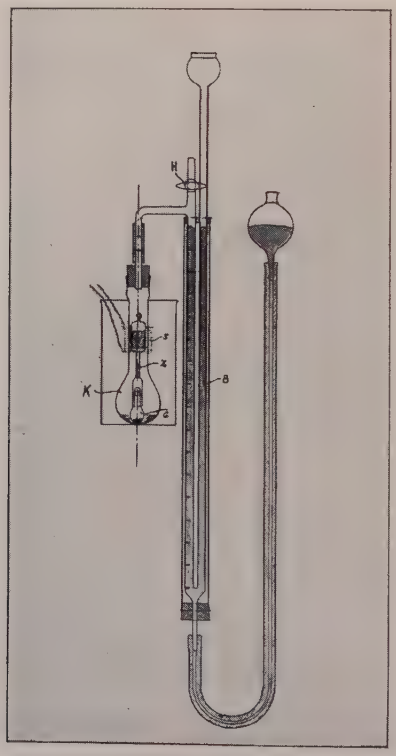


Fig. 6

Eine Probe des Nitrids wurde in einer vollkommen trockenen Atmosphäre in ein kleines, sehr dünnwandiges Glaskügelchen G, das mit einer gut eingeschliffenen Schliffkappe versehen war, eingewogen. Mittels des Zertrümmerers Z, der in seinem oberen Teil einen Eisenkern eingeschmolzen enthielt und mit seinem unteren Teil die Schliffkappe und den Hals des Kügelchens umfaßte, wurde das Kügelchen mit

der Probesubstanz vorsichtig in den mit 10 cm^3 mit Wasserstoff gesättigter Schwefelsäure 1:10 beschickten kleinen Kjeldahlkolben von 150 cm^3 Inhalt K eingeführt. Durch einen gut sitzenden Gummistopfen mit durchgeführtem Glasrohr und einem Stückchen Gummischlauch wurde diese Zersetzungsapparatur an die eigentliche Meßvorrichtung angeschlossen. Die Gummiverbindungen wurden im Vakuum in Paraffin ausgekocht, um ein Herausdiffundieren von Wasserstoff zu vermeiden. Nachdem das Quecksilber in dem in $^1/_{20}$ cm^3 eingeteilten Bürettenrohr B bei geöffnetem Hahn H auf eine bestimmte Marke eingestellt war und alles gut temperiert war, wurde Hahn H geschlossen und nun durch ein übergeschobenes Solenoid, das in der Figur durch S angedeutet ist, der Zertrümmerer Z mit dem Eisenkern angehoben und auf das dünnwandige Glaskügelchen fallen lassen. Dieses wurde sofort zertrümmert, sodaß nunmehr die Säure mit dem Nitrid in Berührung kam, und dieses unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt wurde. Durch Gleichstellen des Niveaugefäßes wurde dann in der üblichen Weise der entwickelte Wasserstoff, bezw. die von diesem in dem Kölbchen verdrängte Luftmenge, direkt gemessen. Nun wurde der Kjeldahlkolben, der an seinem oberen Ende einen Schliff hatte, abgenommen, der Zertrümmerer herausgenommen, etwa an ihm haftende Flüssigkeit sorgfältig in den Kjeldahlkolben zurückgespült und der Kolben auf den zugehörigen Schliff einer Mikro-Kjeldahlbestimmungsapparatur geschoben, und nun nach der Mikro-Kjeldahlmethode eine Ammoniakbestimmung durchgeführt. Dabei wurde in bekannter Weise so verfahren, daß die Säurelösung mit einigen cm^3 30%iger Natronlauge alkalisch gemacht wurde, und das in Freiheit gesetzte Ammoniak mittels eines Wasserdampfstroms in eine vorgelegte Menge n/50 Salzsäure destilliert wurde. Die überschüssige Salzsäure wurde dann mit n/50 Natronlauge unter Verwendung eines kürzlich beschriebenen Misch-Indikators titriert[16]). Dieser Indikator enthält eine Mischung von Methylenblau und Methylrot in Alkohol gelöst und hat sich für die sehr verdünnten Normallösungen außerordentlich gut bewährt. Als Beispiel einer solchen Kontrollprobe sei die Bestimmung von Wasserstoff und Stickstoff von bei 540° und 690° hergestellten Nitriden gegeben.

Aus den Gasaufgaben war die aufgegebene Menge Stickstoff bekannt. Die vom Bodenkörper aufgenommene Stick-

stoffmenge ist also gleich der Summe dieser Gasaufgaben abzüglich der Stickstoffmenge, die noch im Rohr über dem Bodenkörper stand. Diese Gasmenge wurde bestimmt und so ermittelt, daß 40,24 cm^3 = 0,05033 g Stickstoff vom Bodenkörper aufgenommen waren.

Die Auswage des Bodenkörpers ergab 0,5438 g. (Es ist zweckmäßig, den Berechnungen die Auswage zu Grunde zu legen, da nach dem früher gesagten ein geringer Teil der Einwage, des Mangans, aus dem Schiffchen heraussublimieren kann und nicht mitreagiert.) Von dem ausgebauten Nitrid wurden Mikrokjeldahlbestimmungen gemacht, deren Ergebnisse aus folgender Tabelle hervorgehen.

Einwage an Nitrid	gefunden gr NH_3	gefunden gr N_2	a/Gesamt-Bodenkörp. bezogen gr N_2	Mittel
0,0296	0,00335	0,00275	0,05052	0.05083
0,0572	0,00662	0,00545	0,05180	
0,0621	0,0 697	0,00573	0,05018	

Statt der durch die Gasaufgaben berechneten 0,05033 gr Stickstoff wurden demnach 0,05083 gr durch die Kjeldahlbestimmung als vom Bodenkörper aufgenommen bestimmt. Es ergibt sich also eine recht gute Uebereinstimmung, wobei zu berücksichtigen ist, daß es sich um eine ganze Reihe von aufeinanderfolgenden Einzelgasaufgaben handelt, und die Einzelfehler sich summieren. Nach den auf S. 19 angegebenen Formeln ergibt sich, daß die Menge Mangan, die über Mn_3N_2 hinaus vorhanden ist, bei der Zersetzung mit Säuren Wasserstoff entwickeln muß. Das als Mn_3N_2 vorliegende Mangan läßt sich ja aus der durch die Gasaufgabe bestimmten Menge Stickstoff berechnen.

0,05033 gr Stickstoff entsprechen 0,3463 g Mn_3N_2. Da 0,5438 g Mangannitrid ausgebaut waren, müßten 0,5438 — 0,3463 = 0,1975 g Mangan Wasserstoff entwickeln und hätten 80,65 cm^3 Wasserstoff geben müssen. Gefunden wurden nach der auf S. 20 angegebenen Bestimmungsmethode aber nur 65,9 cm^3 Wasserstoff (Mittel aus 3 Bestimmungen). Diese 65,9 cm^3 Wasserstoff würden 0,1614 g Mangan entsprechen. Diese 0,1614 g Mangan addiert zu den 0,3463 g Nitrid, die als Mn_3N_2 vorlagen, ergeben 0,5077 g Nitrid, statt der ausgebauten 0,5438, das sind nur 93,36% des letzteren. Mit anderen Worten: 6,7% des Bodenkörpers haben sich bei der

Reaktion nicht beteiligt, 6,7% des Mangans muß in Form von Oxyden vorliegen. (vergl. S. 13).

Es sei noch eine Analyse eines Nitrids angeführt, das durch Behandlung von Mangan mit Stickstoff bei 690° dargestellt wurde.

Die Gesamtauswage betrug 0,6151 gr Nitrid. Die aus den Gasaufgaben berechnete, von dem Bodenkörper aufgenommene Menge Stickstoff betrug 0,04778 gr. Es hätten demnach 0,6151 — 0,04778 = 0,56732 gr Mangan vorgelegen. Den 0,04778 gr Stickstoff entsprächen 0,28104 gr Mangan als Mn_3N_2. Demnach könnten 0,56732 — 0,28104 = 0,28626 g Mangan Wasserstoff entwickeln, wobei 116,91 cm³ Wasserstoff entstehen müßten.

Es wurden aber nur 100,7 cm³ Wasserstoff gefunden, diese würden 0,24659 gr Mangan entsprechen. Diese 0,24659 gr addiert zu dem Manganwert, der als Mn_3N_2 vorliegt, also 0,28104 g, ergibt 0,52763 g Mangan, statt 0,56732 g, die hätten vorliegen müssen; das sind 93%, also 7% des Mangans liegt in Form von Oxyden vor.

Die Tabellen und demnach auch die Isothermen geben den Prozentgehalt des Stickstoffs im Bodenkörper an, nachdem diese 7% abgezogen sind, beziehen sich also auf das als Bodenkörper vorliegende wirklich vorhandene metallische Mangan.

Theoretischer Teil.

Im ersten Teil der Isothermen, bis zu etwa 6% Stickstoffgehalt im Bodenkörper, entsprechend der Zusammensetzung Mn_8N_2, nimmt das Mangan den Stickstoff fast restlos auf. Steigt der Druck nun, so bildet sich für jede Temperatur bei einem bestimmten Druck als neue Phase Mn_5N_2, das wahrscheinlich Mn_8N_2 lösen kann. Die beiden Kristallphasen stehen nun im Gleichgewicht, der Druck bleibt unveränderlich, wie es für ein Dreiphasengleichgewicht im Zweistoffsystem verlangt wird. Danach steigt der Druck wieder steil an. Mit steigender Temperatur wird das horizontale Stück der Isothermen immer kürzer.

Verbindet man die Endpunkte der horizontalen Kurvenstücke, also der Gleichgewichtsstufen der übereinander aufgetragenen Isothermen (Fig. 4), so bekommt man zwei Kurven, die sich im Punkte K treffen. Oberhalb des Punktes K

könnte also ein Zerfall in zwei feste Phasen nicht mehr stattfinden, das Auftreten von zwei festen Phasen wäre durch akb begrenzt. Die Verhältnisse liegen hier also ganz ähnlich, wie sie von Tammann[17]) für das System Chrom-Stickstoff anhand der von Valensi[7]) bestimmten Isothermen geschildert sind, und ähnlich den Verhältnissen, wie sie bei den v—T—Kurven von Flüssigkeit und Dampf durch die Van der Waals'sche Zustandsgleichung dargestellt werden. Allerdings geht aus dem Verlauf der Isothermen bei 800° hervor, daß oberhalb dieser Temperatur kein Zerfall in zwei feste Phasen mehr erfolgt, sondern nur ein Wendepunkt in der Kurve auftritt. Das würde den bisher geäußerten Ansichten vollkommen entsprechen. Oberhalb des Punktes K würden wir es also mit einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen zu tun haben. Daß wir es neben den definierten Kristallphasen noch mit Lösungen von Stickstoff in Mangan oder in Nitriden oder von Nitriden in Mangan zu tun haben, geht daraus hervor, daß die steilen Anstiege der Isothermen nicht senkrecht, sondern etwas geneigt verlaufen. Bestimmtes läßt sich allerdings darüber nicht sagen.

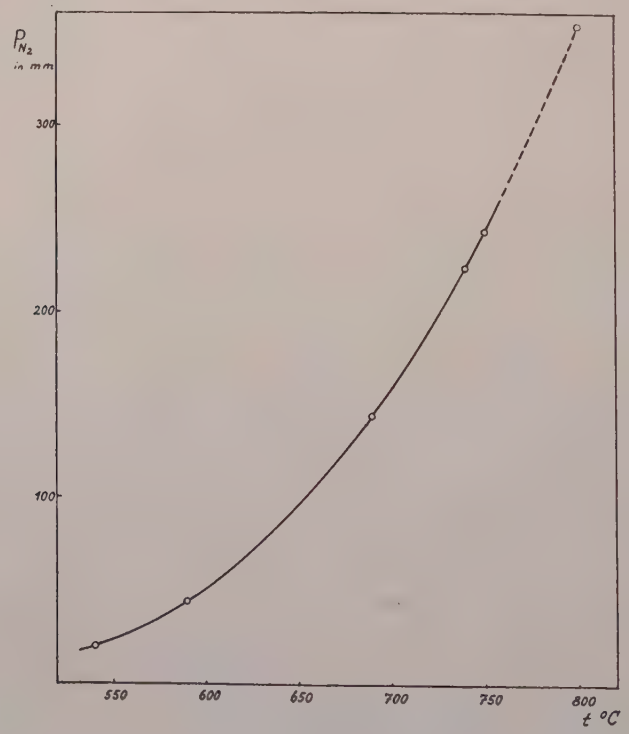


Fig. 7

Trägt man die Gleichgewichtsdrucke in Abhängigkeit von den Temperaturen auf, so bekommt man ein Kurvenbild, wie es Figur 7 zeigt.

Trägt man die Logarithmen der konstanten Gleichgewichtsdrucke (Pn_2 in m/m) in Abhängigkeit von $1/T \cdot 10^3$ auf, so bekommt man das Kurvenbild Fig. 8. Für ein univariantes System mit stöchiometrisch definierten Phasen müßte diese Beziehung linear sein. Sie trifft im vorliegenden Falle also nicht ganz zu, woraus hervorgeht, daß es sich hier z. T. um Lösungen handelt.

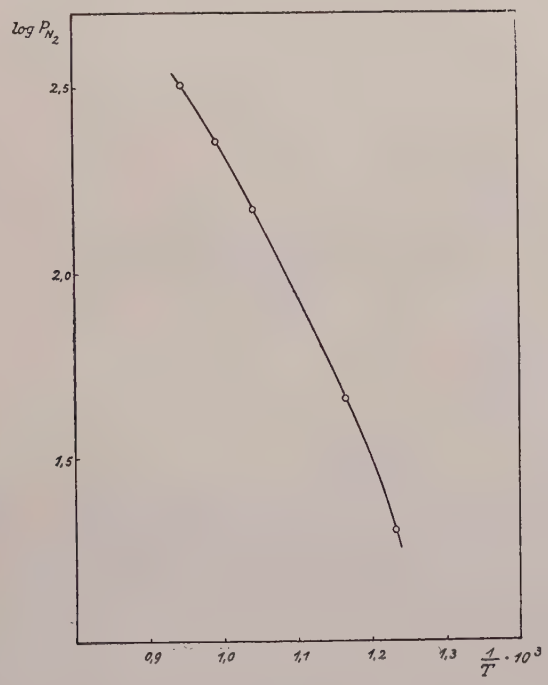


Fig. 8

Die von Valensi bestimmten Isothermen für das System Mangan-Stickstoff stehen in direktem Gegensatz zu unserm Versuchsergebnis. Valensi hat die Gleichgewichtsstufen nicht erfaßt. Sie entgingen ihm wahrscheinlich, weil er entweder zu viel Stickstoff auf einmal aufgegeben und damit die Stufen übersprungen hat, oder aber bei den einzelnen Druckeinstellungen nicht lange genug gewartet hat, sodaß er die jeweiligen

Enddrucke nicht erreichte. Das letztere ist wahrscheinlicher, da er an einer Stelle seiner Arbeit (S. 209) schreibt: „Remarquons enfin que les équilibres sont ici atteints incomparablement plus vite que dans le cas du chrome (dafür gibt er 5—10 Stunden an), et qu'un réseau tel que celui de la figure 16 (darin sind die Isothermen für 590—1030° angegeben) peut être convenablement établi en puelques jours."

Aus den Tabellen 1—6 ist zu ersehen, daß die Einstellung eines einzelnen Gleichgewichtsdruckes bei mir oft Tage, ja Wochen dauerte.

Im übrigen stimmen die insgesamt vom Mangan aufgenommenen Stickstoffmengen bei den verschiedenen Temperaturen mit meinen Versuchsergebnissen überein. Ebenso stimmt das Ergebnis meiner Arbeit mit den Angaben von Shukow über ein, der ja nur bei hohen Temperaturen, 1175°, die Isothermen festlegte, und so natürlich nur die lückenlose Reihe von Mischkristallen bekommen konnte.

Röntgenographische Untersuchungen.

Um weitere Klarheit über die im System Mangan-Stickstoff auftretenden Verhältnisse zu bekommen, untersuchte ich die Nitride röntgenographisch. Zu diesem Zwecke wurde eine Temperatur herausgegriffen, 690°, und bei dieser Temperatur die einzelnen Gleichgewichtsstufen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren röntgenographisch untersucht. Es wurde einmal so verfahren, daß Stickstoff auf Mangan bis zu einem Enddruck von 100 m/m aufgegeben wurde, längere Zeit zur Homogenisierung bei diesem Drucke stehen gelassen wurde, und dann das Rohr möglichst schnell abgekühlt wurde. Auf eine andere Probe wurde Stickstoff bis in die Mitte der Gleichgewichtsstufe aufgegeben, und auf eine dritte Probe Stickstoff bis zu einem Druck von 300 m/m einwirken lassen. So waren von allen drei Stufen Proben vorhanden.

Die Proben wurden fein gepulvert und auf ein Bleiglasstäbchen mittels Zaponlack aufgezogen. Zur Herstellung der Debye-Scherrer-Aufnahmen wurde eine Siemens Kamera benutzt, in der das Stäbchen mit der Substanz langsam gedreht werden konnte. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung diente eine Haddingröhre, als Strahlung wurde Chromstrahlung benutzt.

Es seien zunächst die drei Diagramme der Nitride von 690° verglichen. Die Auswertung der Aufnahme des bei 100 m/m Stickstoffdruck hergestellten Nitrides, das also der Zusammensetzung Mn_8N_2 entspricht, und auf der Isotherme (Fig. 4) auf dem ersten steil ansteigenden Kurvenzweig liegt, ergab eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur mit der Kantenlänge a = 3,874 Å (vergl. Tab. 7).

Das Diagramm der Aufnahme ist in Fig. 9 wiedergegeben. Fig. 10 zeigt das Diagramm der Nitridprobe, die aus der Gleichgewichtsstufe entnommen wurde und Fig. 11 das Diagramm des Nitrides, das bei 300 m/m Stickstoffdruck hergestellt war und dem entsprechenden Punkt auf dem zweiten steilen Anstieg der Isothermen entspricht.

Die Auswertung dieser Aufnahme ergab eine hexagonale Kristallstruktur mit c/a = 1,61, wobei a = 2,787 Å und c = 4,487 Å ist. (vgl. Tabelle 8) S. 30.

Im Diagramm des im Gleichgewichtsgebiet Fig. 10 abgenommenen Nitrides müßten sich die beiden andern Diagramme überlagern. Da aber dieses Nitrid schon erheblich mehr der (Mn_5N_2 — Mn_8N_2) — Mischkristallphase enthielt, als von der Mn_8N_2-Phase, (beim Abkühlen nimmt ja das Nitrid noch Stickstoff auf) ist es erklärlich, daß die Mn_8N_2-Phase kaum noch zu sehen ist. Andeutungen dafür sind jedoch vorhanden.

Fig. 12 zeigt das Diagramm eines Nitrides, das bei 790° und 500 m/m Stickstoffdruck hergestellt war, und Fig. 13 eines Nitrides, das längere Zeit bei 160 m/m auf 300° gehalten wurde. Beide Nitride müßten dasselbe Diagramm liefern, wie das des Nitrides von 690° bei 300 m/m Druck. Nur müßten, wenn man annimmt, daß es sich bei der (Mn_8N_2—Mn_5N_2)-Phase um Lösungen handelt, die Abstände der Debye-

Fig. 9

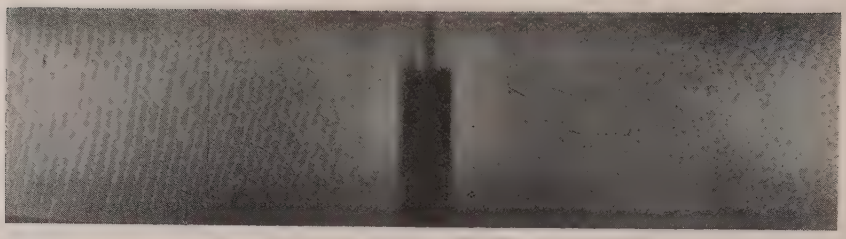


Fig. 10

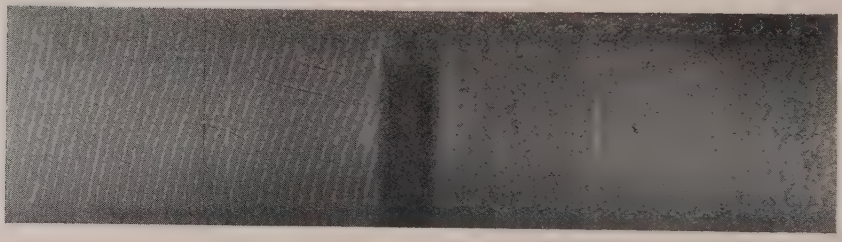


Fig. 11

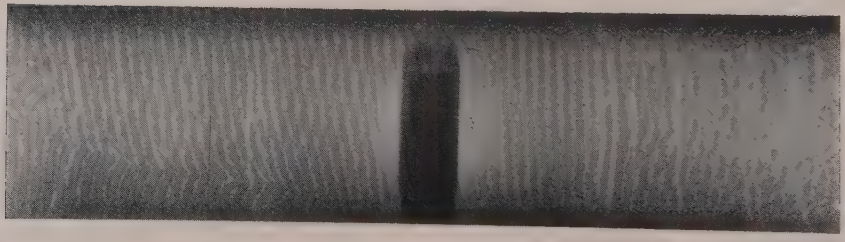


Fig. 12

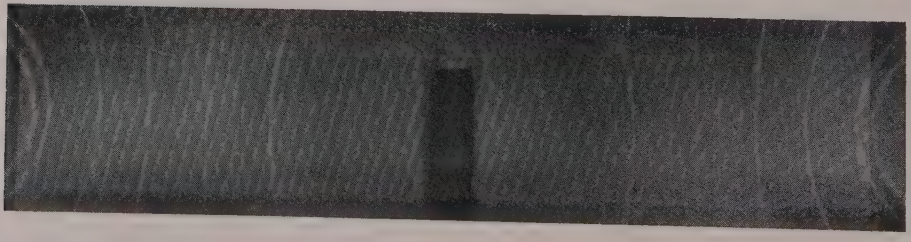


Fig. 13

Auswertung einer Mangannitrid-Debye-Scherrer-Aufnahme. Siemens-Kamera Cr-Str. 10 Std. 38 K. V.

Cr$\varkappa$ Strahlung $\lambda\alpha = 2.286$ Å

$\lambda\beta = 2.080$ Å

Durchmesser des Stäbchens $2\varsigma = 0.48$ mm

A = Abstand der Debye-Linier $= 4\,\delta$ $\qquad \delta = \dfrac{A \cdot 90}{2\,r\,\pi}$

Quadratische Form des kubischen Systems $\sin^2\delta = \dfrac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$

Linie Nr.	Intensität	Ringabstand Außenkante	Ringabstand Korrigiert	Ringabstand Mitten	ϑ	$\sin^2\vartheta$	Indizierung	a
1	m.	56.48	56.00	56,28	27° 41.4' 27° 43.8'	0.21 592 0.21 604	(111)β	3.877 3.871
2	st.	62.60	62.12	62,28	30° 43.2' 30° 42.6'	0.26 084 0.26 080	(111)	3.877 3.876
3	m.	66.01	65.53	65.80	32° 24' 32° 27'	0.28 708 0.28 794	(002)β	3.882 3.876
4	st.	73.39	72.91	73.16	36° 7.2' 36° 9'	0.34 756 0.34 799	(002)	3.878 3.875
5	s.	99.96	99.48	99.59	49° 28.2' 49° 23.2'	0.57 709 0.57 631	(022)β	3.870 3.875
6	st.	114.18	113.70	113.86	56° 38.4' 56° 40.2'	0.69 762 0.69 810	(022)	3.871 3.869
7	m.	126.92	126.44	126.67	63° 6' 63° 6.6'	0.79 532 0.76 542	(113)β	3.872 3.868
8	s.	137.89	137.41	137.61			(222)β	
9	s. st.	158.35	157.87	157.46			(113)	

Tabelle 7

Auswertung einer Mangannitrid-Debye-Scherrer-Aufnahme. Siemens-Kamera, Cr-Str. 8 Std. 38 K. V.

Crα-Strahlung, $\lambda\alpha = 2.286$ Å

$\lambda\beta = 2.080$ Å

Durchmessers des Stäbchens $2\varsigma = 0.57$ mm

A = Abstand der Ringe $= 4\,\vartheta$ $\qquad \vartheta = \dfrac{A \cdot 90}{2\,r\,\pi}$

$$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2}\left[\tfrac{4}{3}(h^2 + k^2 + bk) + \frac{a^2}{c^2}\cdot l^2\right] \qquad \frac{c}{a} = 1.61$$

Linie Nr.	Intensität	Ringabstand Außenkante	Ringabstand Korrigiert	Ringabstand Mitten	ϑ	$\sin^2\vartheta$	Indizierung	a
1	s. s.	57.91	57.34	57.72	28° 19.2 28° 25.02°	0.22505 0.23051		
2	s.	59.86	59.29	59.64	29° 18.6' 29° 24'	0.23964 0.24099		
3	s. s.	61.72	61.15	61.52	30° 12.6' 30° 18.6'	0.25435 0.25471		
4	st.	66.55	65.93	66.12	32° 39.6' 32° 39'	0.29123 0.29107	(101)	2.777 2.778
5	m.	89.02	88.45	88.72	43° 55.2' 43° 58.2'	0.48110 0.48199	(102)	2.794 2.792
6	s. s.	110.11	109.54	109.84	54° 32.4' 54° 34,2'	0.66356 0.66380	(103)β	2.798 2.798
7	m.	111.89	111.32	111.58	55° 25,8' 55° 30.6'	0.67795 0.67939	(110)	2.776 2.774
8	s.	123.92	123.15	123.72	61° 26.4' 61° 36.6'	0.77140 0.77397	(112)β	2.788 2.786
9	st.	127.90	127.33	127.50	63° 32.4' 63° 37.8'	0.80146 0.80272	(103)	2.798 2.796
10	s. st.	150.80	150.23	150.26	75° 2.4' 75° 3.6'	0.93326 0.93352	(112)	2.780 2.785

Tabelle 8

Linien verengt bezw. erweitert sein. Das ist auch der Fall. Fig. 13 zeigt, daß mit fallender Temperatur die Abstände der Debye-Ringe geringer werden, entsprechend einer Gitteraufweiterung durch weitere Lösung von Stickstoff.

Fig. 12 zeigt, daß mit steigender Temperatur (790°) die Gitterabstände enger sind, entsprechend der Vergrößerung der Abstände der Debye-Linien. Zum Diagramm des bei 790° hergestellten Nitrides ist allerdings zu bemerken, daß hier die Debye-Linien außerordentlich unscharf sind, weil bei der Abkühlung ja dauernd Stickstoff aufgenommen wird, und bei den hohen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit verhältnismäßig groß ist. Man müßte, um zu genaueren Ergebnissen und scharfen Röntgendiagrammen zu kommen, die Bodenkörper schon bei der betreffenden Temperatur und dem betreffenden Druck röntgen. Leider stand uns eine solche Einrichtung nicht zur Verfügung.

Jedenfalls bestätigen die Röntgenaufnahmen die, auf Grund der durch Druckmessungen bestimmten Isothermen, geäußerten Ansichten insofern, als wir es mit zwei definierten Kristallphasen zu tun haben, die auf dem wagerechten Teil der Isothermen im Gleichgewicht stehen.

Magnetische Untersuchungen.

Daß Mangannitride ferromagnetisch sind, ist schon seit langem bekannt. Ich verweise auf die eingangs erwähnten Arbeiten von Wedekind und Veit[3]) und auf die Arbeit von Tcrajiro Ishiwara[6]). Aus diesen Arbeiten geht hervor, daß ein Nitrid mit einem geringen Gehalt an Stickstoff stark ferromagnetisch ist, die magnetischen Eigenschaften mit steigendem Stickstoffgehalt aber stark abfallen.

Die Proben, die zur Röntgenanalyse verwendet wurden, und definierten Phasen des Systems Mangan-Stickstoff entsprechen, mußten also geeignet sein, die Aenderungen der magnetischen Eigenschaften des Nitrids mit steigender Stickstoffaufnahme zu untersuchen. Ich muß allerdings bemerken, daß die Prüfung nur ganz roh erfolgte, ich möchte sagen, nur qualitativ, mit Hilfe eines Hufeisenmagneten.

Dabei zeigte sich, daß die Nitridprobe, die dem ersten ansteigenden Kurvenzug der Isothermen entnommen war, also der Zusammensetzung von Mn_8N_2 entspricht, sehr stark von

dem Magneten angezogen wurde. Die nächste Probe, die aus der Gleichgewichtsstufe entnommen war, wurde viel weniger stark angezogen, und die letzte Probe endlich, die dem zweiten steilen Anstieg der Isothermen entnommen war, also der Mischkristallreihe Mn_8N_2—Mn_5N_2 entspricht, vom Magneten gar nicht mehr angezogen. Genauere Messungen sollen an den in etwas größerer Menge herzustellenden Nitridproben noch ausgeführt werden. Jedenfalls scheint die Aenderung in den magnetischen Eigenschaften der Nitridphasen eng mit dem Auftreten der einzelnen Phasen verbunden zu sein.

Die Einwirkung von Stickstoff auf Mangan-Eisenlegierungen.

Es wurden dann noch Versuche über die Einwirkung von Stickstoff auf Mangan mit einem Zusatz von Eisen ausgeführt. Die Darstellung der Mangan-Eisenbodenkörper geschah auch

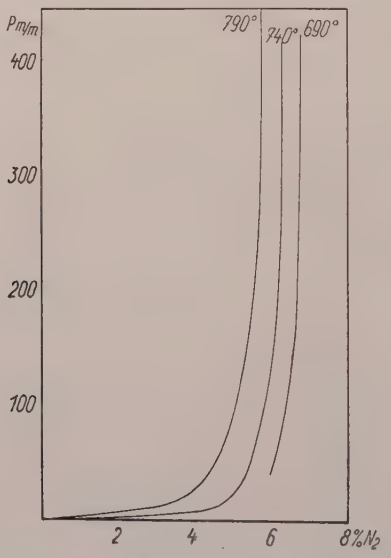


Fig. 14

hier über die Amalgame. Zunächst wurde das Eisenamalgam hergestellt. Als Elektrolyt diente eine kalt gesättigte Lösung von Mohr'schem Salz, als Kathode Quecksilber, als Anode ein Stab aus Elektrolyteisen. Aus dem Gewichtsverlust des Eisenstabes konnte bestimmt werden, wieviel Eisen in das Quecksilber gegangen war. War die genügende Menge erreicht,

wurde die Elektrolyse unterbrochen, die Lösung von Mohr'schem Salz durch eine Lösung von Manganchlorür und die Eisennode durch eine Platindrahtspirale ersetzt. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde das Amalgam in bekannter Weise weiter behandelt und eingebaut. Es erübrigt sich, noch einmal auf die Versuchsmethodik einzugehen, es sei nur kurz auf das Ergebnis der Untersuchungen verwiesen, daß nämlich nach Zuschlag von etwa 10% Eisen zum Mangan keine Spaltung in verschiedene Kristallphasen erfolgt, daß wir es hier wahrscheinlich nur mit festen Lösungen zu tun haben.

Alles Nähere geht aus den Tabellen 9—11 und den entsprechenden Isothermen in Figur 14 hervor.

Tabelle 9

690° Abbau 0,0523 g Fe 0,5531 g Mn

Reaktionsdauer in Std.	aufgegebene cm^3 N_2		Reaktionsdruck A. D.	Reaktionsdruck E. D.	% N_2 im Bodenkörper
273	128,75		763,8	749,0	
	abgezogene cm^3 N_2	insgesamt			
144	45,18	45,18	427,6	434,4	6,96
72	3,45	48,63	409,9	411,2	6,81
96	2,25	50,88	394,6	394,8	6,76
24	1,43	52,31	382,4	382,6	6,74
48	3,93	56,24	352,7	352,7	6,75
18	2,59	58,83	331,8	333,8	6,70
65	3,22	62,05	309,2	311,2	6,66
24	3,86	65,91	279,3	279,2	6,64
192	4,40	70,31	242,6	245,0	6,56
96	4,35	74,66	208,2	209,1	6,63
96	4,53	79,19	169,8	172,4	6,63
72	4,44	83,63	133,7	135,2	6,44
72	5,09	88,72	92,1	95,9	6,32
96	3,63	92,35	63,2	69,2	6,30
96	2,54	94,89	45,9	51,5	6,19

Tabelle 10

740° Aufbau 0.0512 g Fe 0.5283 g Mn

Reaktionsdauer in Std.	aufgegebene cm^3	insgesamt	Reaktionsdruck A. D.	Reaktionsdruck E. D.	% N_2 im Bodenkörper
17	12,79		100	4,1	2,83
102	11,92	24,71	103	17,5	5,06
48	3,64	28,35	56,4	37,2	5,32
48	9,34	37,69	113,0	95,0	5,86
72	6,68	44,37	149,1	141,5	6,08
30	14,43	58,80	253,1	248,2	6,02
48	8,55	67,35	312,3	308,0	6,14
96	11,24	78,59	390,5	387,2	6,28

Tabelle 11

790° Aufbau 0.0402 g Fe
0.4433 g Mn

Reaktionsdauer in Std.	aufgegebene cm³	insgesamt	Reaktionsdruck A. D.	E. D.	% N_2 im Bodenkörper
48	20,81		200	25,6	3,98
30	3,71	24,52	59,7	43,5	4,37
48	6,53	31,05	105,8	83,8	4,98
72	8,51	39,56	161,9	147,1	5,13
48	5,15	44,71	193,6	188,7	5,49
48	12,95	57,66	301,7	291,9	5,70
336	18,68	76,34	448,5	442,7	5,76

Versuche, durch feine Verteilung von Mangan in Aluminiumoxyd eine Nitridbildung zu verhindern.

Durch im hiesigen Institut ausgeführte Arbeiten über Metallkarbide, die demnächst veröffentlicht werden, ist gezeigt worden, daß bei einer äußerst feinen Verteilung von Eisen- bezw. Wolframatomen in einem indifferenten Oxyd, hier Magnesiumoxyd, nur noch ein Teil des Metalles bei der Behandlung mit Methan zur Bildung von Karbiden befähigt bleibt, während je nach dem Verdünnungsgrad ein mehr oder minder großer Teil gegenüber dem Methan desaktiviert worden ist. Da eine Karbidbildung nur dann möglich ist, wenn wenigstens drei Eisenatome einander genügend nahe liegen, um zum Karbid Fe_3C zusammentreten zu können, müßte es möglich sein, durch genügendes Verdünnen mit einem indifferenten Stoff z. B. Magnesiumoxyd die Eisenatome so weit voneinander zu fixieren, daß eine Karbidbildung nicht mehr eintreten kann. Wie weit diese vollständige Desaktivierung erreicht wird, ist lediglich von der erreichbaren Homogenität des Gemisches abhängig. Bislang ist es gelungen, durch geeignete Herstellungsverfahren der Bodenkörper das Metall bis zu 80% gegenüber dem Metall zu desaktivieren.

Man kann sich nun vorstellen, daß diese freien Metallatome katalytisch auf die Gasatmosphäre einwirken, etwa so, daß das chemische Potential der an der Zementitbildung gehinderten Metallatome sich in einer Aktivierung der Gasmoleküle kohlenstoffhaltiger Verbindungen auswirkt, vielleicht, daß eine Art chemischer Induktion, — durch eine Beeinflussung der Bindungselektronen — eine Anregung erfolgt.

Eine gewisse Bedeutung müßte die hier kurz skizzierte Hypothese für die Ammoniaksynthese besitzen. Man kann sich vorstellen, daß auch im System Mangan-Stickstoff durch eine sehr feine Verteilung von Manganatomen in einem indifferenten Medium, z. B. Aluminiumoxyd, eine große Zahl von aktiven Stellen geschaffen werden könnte, die auf die Stickstoffmoleküle aktivierend wirken müßten, und daß dieser aktivierte Stickstoff dann mit Wasserstoff unter Ammoniakbildung reagieren könnte. Bei der Einwirkung von Stickstoff auf den Mangan-Aluminiumoxyd-Bodenkörper müßte also eine Bildung von Mangan-Nitrid verhindert werden, was sich in unseren Isothermen so bemerkbar machen müßte, daß diese weiter nach links, also zur Manganseite hin, verschoben würden. Man hätte so die Möglichkeit, die Zahl der aktiven Stellen im Bodenkörper zu bestimmen.

Im System Mangan-Stickstoff liegen die Verhältnisse an sich günstiger als im System Eisen-Kohlenstoff, insofern, als hier ja 8 bezw. 5 Atome Mangan zum Mn_8N_2 bezw. Mn_5N_2 zusammentreten müssen.

Die einzige Schwierigkeit liegt bei dem System Mangan-Stickstoff darin, einen geeigneten Bodenkörper, also eine sehr feine Verteilung der Manganatome in Aluminiumoxyd zu erzeugen.

Zur Darstellung des fein verteilten Mangans fiel ein ähnlicher Weg, wie er zur Darstellung der Eisen-Magnesiumoxyd-Bodenkörper beschritten wurde, von vornherein aus, da sich Mangan nicht durch Reduktion seiner Oxyde darstellen läßt. In genügender Reinheit kann Mangan nur durch Abdestillieren des Quecksilbers aus seinem elektrolytisch hergestellten Amalgam gewonnen werden. Man erhält es so in pyrophorer, also sehr fein verteilter Form. Zur Darstellung des Mischbodenkörpers blieb nur der Weg der mechanischen Vermengung von Mangan mit Aluminiumoxyd, und dabei mußte, wie auch bei der Einwage und beim Einbau in die Reaktionsrohre jede Berührung des Bodenkörpers mit Sauerstoff, also der atmosphärischen Luft, vermieden werden.

Bei den ersten Versuchen wurde analysenreines, wasserfreies Aluminiumoxyd von Merck bei 600° im Hochvakuum entwässert und entgast, dann unter Kohlendioxyd erkalten lassen. Ebenso wurde das Rohr mit dem im Hochvakuum

abdestellierten Amalgam unter einer Kohlendioxydatmosphäre geöffnet. Das Mischen des pyrophoren Mangans mit dem Aluminiumoxyd geschah durch lang andauerndes Verreiben im Achatmörser, ebenfalls unter einer Kohlendioxydatmosphäre. Zu diesem Zwecke wurde ein Kasten aus Zinkblech mit einer Glasscheibe als Abdeckung gebaut, durch dessen vordere Wand zwei an Gummistulpen befestigte Gummihandschuhe reichten. Der ganze Kasten wurde sorgfältig abgedichtet und mit Kohlenoxyd gefüllt. Völlige Luftfreiheit des Kastens konnte aber erst nach tagelangem Spülen mit Kohlendioxyd erreicht werden. In mit Kohlendioxyd gefüllten Wägegläschen wurden die Bodenkörper, die Mangan und Aluminiumoxyd im Verhältnis 1:1, 1:5 und 1:10 enthielten, aufbewahrt und gewogen. Dann wurden die Proben zusammen mit den Reaktionsrohren in den Kasten gebracht und hier unter der Kohlendioxydatmosphäre ins Schiffchen gefüllt und in die Reaktionsrohre gebracht. Die Versuche selbst wurden nach der früher beschriebenen Methode in derselben Apparatur bei 690° durchgeführt und ergaben bei den Proben mit stärkeren Verdünnungen eine viel geringere Aufnahme von Stickstoff durch das vorhandene Mangan, als diesem eigentlich entsprochen hätte. Bei der Probe mit der Verdünnung 1:10 wurde etwa 50% weniger aufgenommen.

Wir waren uns von vornherein darüber klar, daß durch die, wenn auch innige, so doch immer nur mechanische Mischung von Mangan mit Aluminiumoxyd wenn überhaupt, so doch nur ein kleiner Teil der Manganatome von Aluminiumoxyd eingeschlossen werden konnte. Da aber nach unseren Versuchsergebnissen beim Mischungsverhältnis 1:10 fast die Hälfte aller Manganatome nicht mit Stickstoff reagiert hätte, war das Ergebnis doch zu verblüffend, und es war anzunehmen, daß durch irgendwelche Umstände eine teilweise Oxydation des Mangans eingetreten sei, und so die Wirkung des Zuschlags vorgetäuscht sei. Obwohl wir das Aluminiumoxyd längere Zeit im Hochvakuum entgast und entwässert hatten, konnte durch an Aluminiumoxyd noch gebundenes Wasser bei der erhöhten Temperatur eine Oxydation des Mangans eingetreten sein. Weiter konnte von dem sich in feiner Verteilung befindenden Aluminiumoxyd beim Pulvern und Mischen mit Mangan, das immerhin eine Stunde dauerte, viel Kohlen-

dioxyd absobiert sein, und vielleicht, obwohl die Proben im Ofen zunächst kalt und dann beim Anheizen dauernd unter Hochvakuum standen und abgegebenes Gas sofort entfernt wurde, in der Hitze oxydierend auf das Mangan wirken. Um diese Fehlerquellen auszuschließen, wurden die Versuche unter allen Vorsichtsmaßnahmen noch einmal wiederholt. Das Aluminiumoxyd wurde vorher mehrere Stunden bei 1300° geglüht und dann im Hochvakuum bei 1000° entgast. Anstelle von einer Kohlendioxydatmosphäre wurde diesmal in einer Argonatmosphäre gearbeitet (Das Argon wurde uns liebenswürdigerweise von der Linde's Eismaschinen G.m.b.H. in Höllriegelskreuth zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier unseren ergebensten Dank aussprechen). Damit beim Füllen des Kastens nicht zu viel Argon verloren ging, wurde nunmehr eine Vorrichtung für Arbeiten unter einer bestimmten Gasatmosphäre konstruiert, in Form eines zylindrischen Kessels

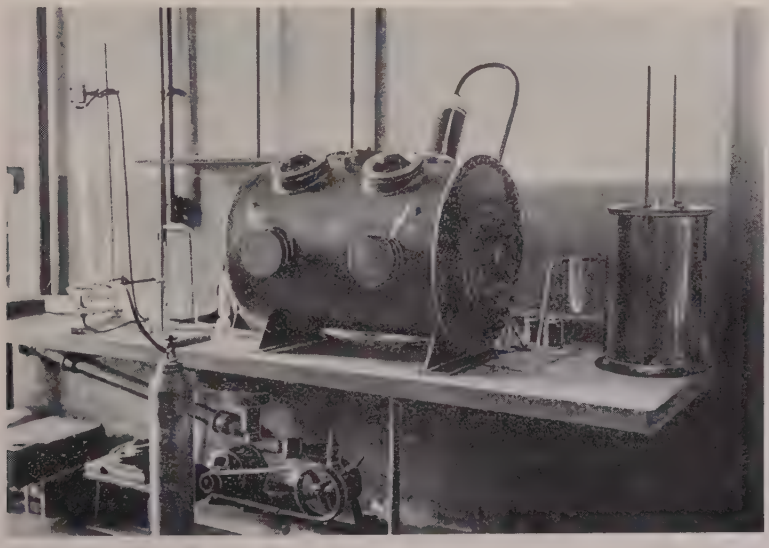


Fig. 15

aus Eisenblech, der evakuiert werden konnte und so eine schnellere und sparsame Füllung mit Argon gestattete. (Die Anfertigung dieser Apparatur geschah auf Veranlassung von Herrn Generaldirektor Dr. Ing. e. h. Hold, Essen, in den Werkstätten der Stinnes-Zechen. Herrn Generaldirektor Dr. Hold

sei auch an dieser Stelle für seine wertvolle Unterstützung herzlichst gedankt). Das Argon selbst wurde sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreit. Die Bereitung und der Einbau der Bodenkörper geschah in derselben Weise wie sie schon beschrieben wurde. Eine Abbildung der Apparatur gibt Fig. 15.

Bei diesen mit aller Sorgfalt ausgeführten Versuchen zeigte sich nun, daß eine Verschiebung der Isothermen nicht erfolgte, daß es also durch einfache, wenn auch intensive Vermischung von sehr fein verteiltem Mangan und Aluminiumoxyd nicht möglich ist, die Manganatome so weit voneinander zu trennen, daß eine Verhinderung der Nitridbildung eintritt.

Zusammenfassung.

1) Im System Mangan-Stickstoff wurden die Gleichgewichtsverhältnisse untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß dieses System von etwa 800° an eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bildet, die unterhalb 800° wahrscheinlich in zwei feste Phasen zerfällt, in eine Mn_8N_2-Phase und eine Mischkristallreihe, in der das Verhältnis Mn : N zwischen 8 : 2 und 5 : 2 liegt.

2) Durch Röntgenaufnahmen wurde dieses bestätigt und gezeigt, daß die Mn_8N_2-Phase kubisch flächenzentriert kristallisiert, die Mn_8N_2-Mn_5N_2-Mischkristallphase hexagonal.

3) Die Aenderung der magnetischen Eigenschaften des Mangannitrids hängt mit dem Auftreten dieser Phasen zusammen.

4) Bei der Behandlung von Mangan-Eisen-Legierungen (mit etwa 10% Eisen) mit Stickstoff, tritt keine Spaltung in zwei Phasen auf.

5) Versuche, Mangan in Aluminiumoxyd so fein zu verteilen, daß keine Nitridbildung mehr erfolgen kann, verliefen negativ.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. phil, Dr. med. h. c. Dr.-Ing. e. h. R. Schenck für die mir immer erwiesene Förderung und wertvolle Anregungen bei der Anfertigung vorliegender Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen. Ebenso danke ich Herrn Dr. Theodor Dingmann für seine stets fördernde Anteilnahme an vorliegender Arbeit.

Literatur.

1.) Prelinger, Monatsh. 15, 391 (1894)
2.) Haber u. van Oordt, Z. anorg. u. allgem. Ch. 44, 370 (1905)
3.) Wedekind u. Veit, B. 41, 3769 (1908)
4.) Shukow, J. Ruß. Phys-Chem. Ges: 40, 457 (1908); 42, 42 (1910)
5.) Tschichewski, J. Iron Steel Inst. (London) 92, 47 (1915)
6.) Torajiro Ishiwara, Science Reports Tohoku Imp. Univ. (I) 5, 53 (1916)
7.) Valensi, J. Ch. phys. 26, 152 u. 202 (1929)
8.) Duparc, Wenger u. Cimermann, Helv. chim. acta 12, 806, (1929)
9.) Gunnar Hägg, Z. f. phys. Chem. (B) 4, 346 (1929)
10.) R. Schenck, Z. f. anorg. u. allgem. Ch. 166, 122 (1927)
11.) Tiede u. Birnbräuer, Z. f. anorg. u. allgem. Ch. 87, 129 (1914)
12.) Jellineck u. Uloth, Z. f. phys. Chem. 119, 161 (1926)
13.) Abegg. Handbuch IV, 2. Abt. 695
14.) Whright u. Menke, Journ. Chem. Soc. 37, 28 (1880)
15.) Kautsky u. Thiele, Z. f. anorg. u. allgem. Ch. 152, 342 (1926)
16.) Andersen, Z. f. analyt. Ch. 83, 114 (1931)
17.) Tammann, Z. f. anorg. u. allgem. Ch. 188, 396 (1930).

Lebenslauf.

Ich wurde am 6. Januar 1903 als Sohn des Maschinenoberinspektors Caspar Kortengräber zu Essen geboren. Nach dreijährigem Besuch der evang. Volksschule in Karnap besuchte ich von Ostern 1913 an das Realgymnasium zu Essen-Altenessen, das ich Ostern 1922 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Vom S.S. 1922 bis S.S. 1926 studierte ich an der Technischen Hochschule zu Karlsruhe Chemie und Naturwissenschaften, vom W. S. 1926/27 ab war ich in Münster immatrikuliert. Hier bestand ich im W. S. 27/28 das erste und im W. S. 29/30 das zweite Verbandsexamen. Von da ab arbeitete ich im Chemischen Institut der hiesigen Universität an vorliegender Dissertation.